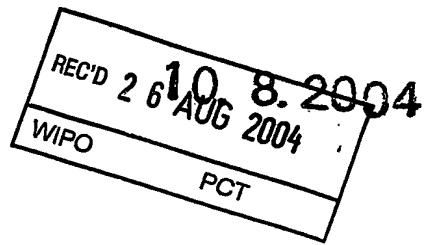


日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 8月13日

出願番号 Application Number: 特願2003-293000

[ST. 10/C]: [JP2003-293000]

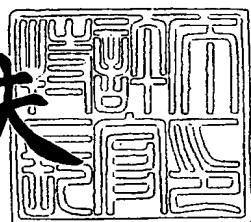
出願人 Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月12日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 J13679A1
【提出日】 平成15年 8月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/022
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社
 内
【氏名】 林 亮太郎
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社
 内
【氏名】 羽田 英夫
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社
 内
【氏名】 岩井 武
【特許出願人】
【識別番号】 000220239
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100106909
【弁理士】
【氏名又は名称】 棚井 澄雄
【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
【識別番号】 100101465
【弁理士】
【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
【識別番号】 100094400
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
【識別番号】 100106057
【弁理士】
【氏名又は名称】 柳井 則子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008707
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0117103

【書類名】特許請求の範囲

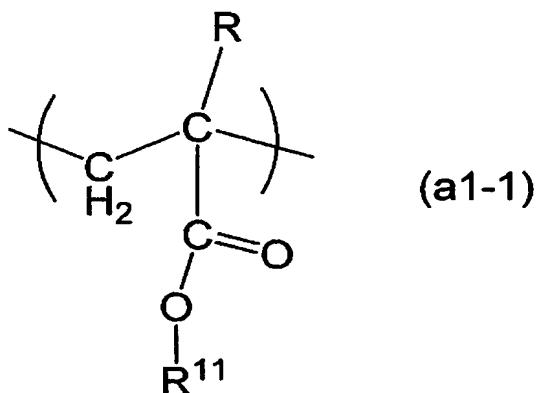
【請求項 1】

(α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a) を主成分とし

前記構成単位 (a) が、酸解離性溶解抑制基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a1) を有し、

前記構成単位 (a1) が、下記一般式 (a1-1)

【化 1】

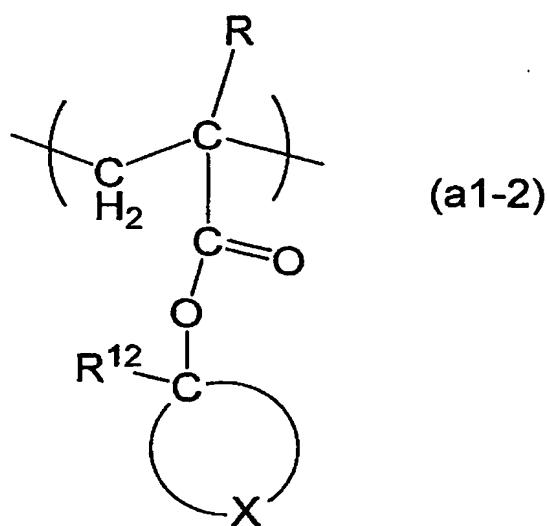


[式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、R¹⁻¹は、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す]
で表される (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a1-1) を有することを特徴とするレジスト用樹脂。

【請求項 2】

前記構成単位 (a1-1) が、下記一般式 (a1-2)

【化 2】



[式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、R¹⁻²は低級アルキル基を表し、XはR¹⁻²が結合する炭素原子とともに単環式の脂肪族炭化水素基を形成する基を表す]
で表される構成単位 (a1-2) を有する請求項 1 記載のレジスト用樹脂。

【請求項3】

前記構成単位(a)が、さらに、ラクトン含有単環又は多環式基を含有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する請求項1又は2記載のレジスト用樹脂。

【請求項4】

前記構成単位(a)が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する請求項1～3のいずれか一項に記載のレジスト用樹脂。

【請求項5】

前記構成単位(a)が、さらに、前記構成単位(a2)及び(a3)以外の、多環式の脂肪族炭化水素基を含有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)を有する請求項1～4のいずれか一項に記載のレジスト用樹脂。

【請求項6】

(A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び(B)露光により酸を発生する酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって

前記(A)成分が、請求項1～5のいずれか一項に記載のレジスト用樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項7】

さらに含窒素有機化合物を含有する請求項6記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】

請求項6又は7記載のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】レジスト用樹脂、ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト組成物に用いられるレジスト用樹脂、該レジスト用樹脂を含むポジ型レジスト組成物、及び該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)が導入されている。

また、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たすレジスト材料の1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を含有する化学增幅型レジスト組成物が知られている。化学增幅型レジスト組成物には、架橋剤とベース樹脂であるアルカリ可溶性樹脂とを含有するネガ型と、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂を含有するポジ型がある。

【0003】

これまで、KrFエキシマレーザーリソグラフィーにおいて、化学增幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基(保護基)で保護したものが一般的に用いられた。

現在、半導体素子の微細化がますます進み、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。

しかし、上述のポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂は、ArFエキシマレーザー(193nm)に対する透明性が低い。そのため、このような樹脂を、ArFエキシマレーザーを光源とするプロセスにおいて、レジストのベース樹脂として用いた場合、得られるレジストは、解像性が低い等の欠点がある。

これに対し、これまで、様々な組成のArF用レジストが提案されている。その中で最も一般的なArF用レジストのベース樹脂としては、ベンゼン環を有さず、193nm附近における透明性が高い(メタ)アクリル樹脂が知られている。該(メタ)アクリル樹脂としては、耐ドライエッティング性に優れることから、そのエステル部(側鎖部)に、保護基として、アダマンタン骨格のような多環式の脂肪族炭化水素基を含有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂が一般的である(例えば、特許文献1~8参照)。

【特許文献1】特許第2881969号公報

【特許文献2】特開平5-346668号公報

【特許文献3】特開平7-234511号公報

【特許文献4】特開平9-73173号公報

【特許文献5】特開平9-90637号公報

【特許文献6】特開平10-161313号公報

【特許文献7】特開平10-319595号公報

【特許文献8】特開平11-12326号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

現在、レジスト材料には、上述したような半導体素子の微細化に対応するため、さらなる解像性の向上が求められている。

しかし、本発明者らの検討によれば、ベース樹脂として、上述したような多環式の脂肪

族炭化水素基を保護基として含有する樹脂を用いたレジストは、解像性において不十分である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、優れた解像性を有するポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物に用いられるレジスト用樹脂、該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

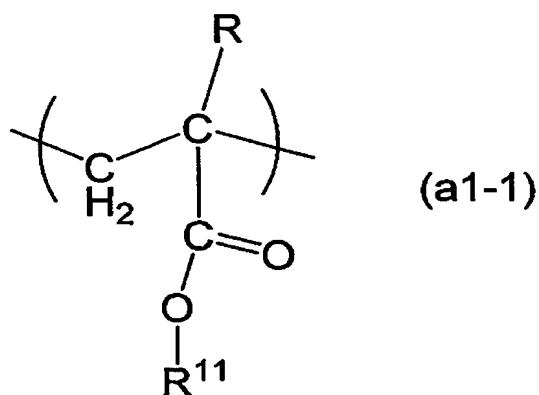
上記課題を解決する本発明の第1の発明は、(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a)を主成分とし、

前記構成単位(a)が、酸解離性溶解抑制基を含有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有し、

前記構成単位(a1)が、下記一般式(a1-1)

【0006】

【化1】



[式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、R¹⁻¹は、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す]で表される(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1-1)を有することを特徴とするレジスト用樹脂である。

上記課題を解決する本発明の第2の発明は、(A)酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び(B)露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記(A)成分が、前記第1の発明のレジスト用樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

上記課題を解決する本発明の第3の発明は、前記第2の発明のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【0007】

なお、本発明において、「(α-低級アルキル)アクリル酸」とは、α-低級アルキルアクリル酸と、アクリル酸の一方あるいは両方を意味する。また、「α-低級アルキルアクリル酸」とは、アクリル酸のα炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

また、「(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、(α-低級アルキル)アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のレジスト用樹脂を含有するポジ型レジスト組成物によれば、解像性に優れたレジストパターンを形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明をより詳細に説明する。

《レジスト用樹脂》

本発明のレジスト用樹脂（以下、樹脂（A1）ということがある）は、（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a）を主成分とする。

構成単位（a）を主成分とすることにより、例えばArFエキシマレーザー等の200nm以下の波長を用いるプロセス用のレジストに用いるのに充分な透明性が得られる。

なお、ここで、「構成単位（a）を主成分とする」とは、樹脂（A1）を構成する全構成単位中、構成単位（a）の割合が最も多いことを意味し、該構成単位（a）の割合は50モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましく、100モル%が最も好ましい。構成単位（a）以外の構成単位としては、一般に、レジスト用樹脂に用いられているものであれば特に限定せずに用いることができ、例えばヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレンから誘導される構成単位、スチレン又は α -メチルスチレンなどから誘導される構成単位等が挙げられる。

【0010】

<構成単位（a1）>

構成単位（a）は、酸解離性溶解抑制基を含有する（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する。

構成単位（a1）における酸解離性溶解抑制基は、露光前の樹脂（A1）全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性基を有すると同時に、露光後は、（B）成分から発生する酸の作用により該抑制基を解離することにより、樹脂（A1）全体のアルカリ可溶性を増大させる。

【0011】

[構成単位（a1-1）]

構成単位（a1）は、上記一般式（a1-1）で表される、（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1-1）を有する。

式（a1-1）中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、該低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、より好ましくは炭素数1のメチル基が挙げられる。

【0012】

R^{1-1} は、単環式の脂肪族炭化水素基（以下、単環式基ということがある）を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基（以下、多環式基ということがある）を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す。 R^{1-1} の炭素数は、好ましくは4～11、より好ましくは6～9である。

R^{1-1} は、 R^{1-1} が結合している酸素原子に隣接する炭素原子が、第3級炭素原子であり、例えば熱や露光により後述する（B）成分から酸が発生すると、その酸の作用により、該酸素原子との結合が切れて、単環式の脂環式基を含む部分が解離する。

R^{1-1} としては、例えば、後述する一般式（I）、（II）のような従来の酸解離性溶解抑制基を有する構成単位において、アダマンチル基等の多環式基を単環式基に置換したものなどが挙げられる。すなわち、第3級炭素原子は、単環式基上に形成されていてよいし、 R^{1-1} が結合している酸素原子と単環式基との間に形成されていてよい。

単環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロヘキサン等の炭素数4～8のシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さ等の点から、シクロヘキサンから1個の水素原子を除いた基（シクロヘキシル基）が好ましい。

また、多環式の脂肪族炭化水素基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等から1個の水素原子を除いた基等を例示できる。具体的には、ア

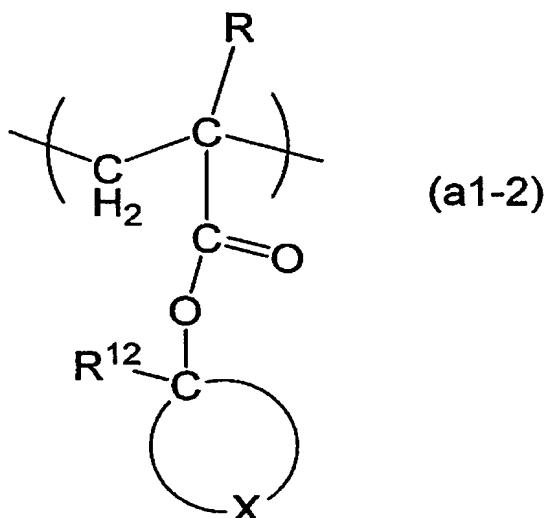
ダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

【0013】

構成単位（a1-1）として、より具体的には、下記一般式（a1-2）で表される構成単位（a1-2）が挙げられる。構成単位（a1-2）中のエステル部分、すなわち、 $R^{1/2}$ 、 $R^{1/2}$ が結合する炭素原子及びXによって構成される部分は、酸解離性溶解抑制基である。

【0014】

【化2】



[式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、 $R^{1/2}$ は低級アルキル基を表し、Xは $R^{1/2}$ が結合する炭素原子とともに単環式の脂肪族炭化水素基を形成する基を表す]

【0015】

式中、Rの低級アルキル基は前記と同様である。

$R^{1/2}$ の低級アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8、より好ましくは1～4の直鎖状または分岐状の低級アルキル基を表す。工業上の理由等から、エチル基またはメチル基が、特にはエチル基が好ましい。

$R^{1/2}$ が結合する炭素原子とともに形成する単環式の脂肪族炭化水素基としては、構成単位（I）の $R^{1/1}$ で説明したのと同様のものを挙げることができ、中でもシクロヘキサンから1個の水素原子を除いた基（シクロヘキシル基）が好ましい。

【0016】

樹脂（A1）において、構成単位（a1）中に占める前記構成単位（a1-1）の割合は、本発明の効果のためには、50モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましい。最も好ましくは100モル%である。

【0017】

【構成単位（a1-1）以外の構成単位】

本発明においては、構成単位（a1）は、上記構成単位（a1-1）以外の、酸解離性溶解抑制基を含有する（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1-3）を有していてもよい。

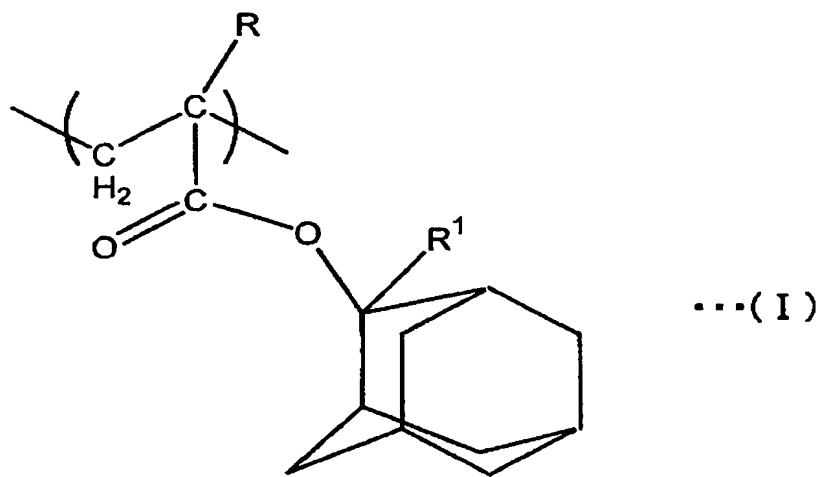
構成単位（a1-3）の酸解離性溶解抑制基としては、従来、化学增幅型レジスト用の樹脂に用いられているものを任意に使用可能である。特に、耐ドライエッキング性が良好であることから、上述したような、多環式の脂肪族炭化水素基（多環式基）を含有する酸解離性溶解抑制基が好ましく用いられる。

この様な多環式基は、例えばArFエキシマレーザーのレジスト組成物用の樹脂成分において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。その中でも

アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましい。

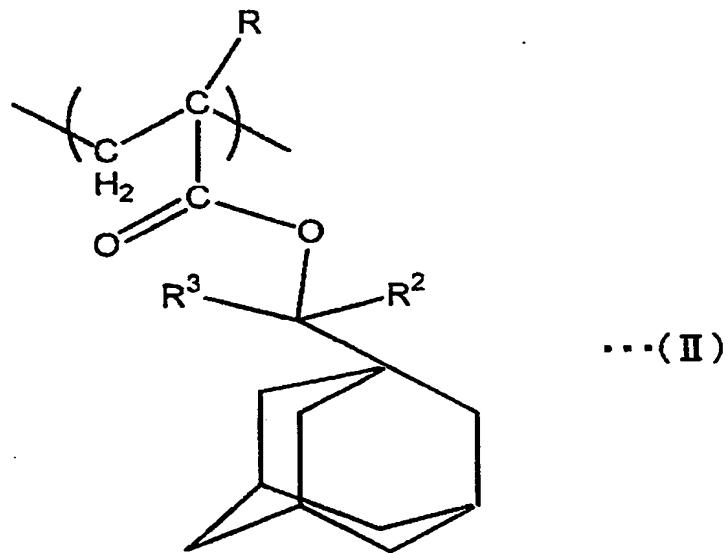
構成単位（a 1-3）として、より具体的には、下記一般式（I）、（II）又は（III）等が挙げられる。

○ 【0018】
【化3】



(式中、Rは前記に同じであり、R¹は低級アルキル基である。)

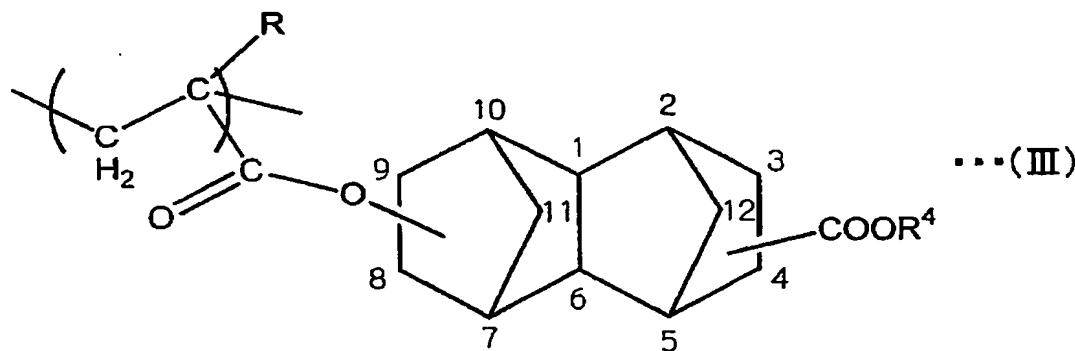
【0019】
【化4】



(式中、Rは前記に同じであり、R²、R³はそれぞれ独立に低級アルキル基である。)

【0020】

【化5】



(式中、Rは前記に同じであり、R⁴は第3級アルキル基である。)

【0021】

式中、R¹としては、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数2以上、好ましくは2～5のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向がある。なお、工業的にはメチル、エチル基が好ましい。

【0022】

前記R²、R³は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基であると好ましい。このような基は、2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

より具体的には、R²、R³は、それぞれ独立して、上記R¹と同様の低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。中でも、R²、R³が共にメチル基である場合が工業的に好ましく、具体的には、2-(1-アダマンチル)-2-メチルプロピル(メタ)アクリレートから誘導される構成単位を挙げることができる。

【0023】

前記R⁴は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

また、基-COO R⁴は、式中に示したテトラシクロドデカニル基の3または4の位置に結合していてよいが、これらは異性体が混合していることから、結合位置を特定できない。また、(メタ)アクリレート構成単位のカルボキシル基残基も同様に式中に示した8または9の位置に結合するが、結合位置の特定はできない。

【0024】

本発明の樹脂(A1)において、構成単位(a1)は、樹脂(A1)の全構成単位の合計に対して、解像性に優れることから、20～60モル%が好ましく、30～50モル%がより好ましい。

【0025】

<構成単位(a2)>

樹脂(A1)において、構成単位(a)は、構成単位(a1)に加えてさらに、ラクトン含有単環又は多環式基を含有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有することが好ましい。これにより、レジスト膜と基板との密着性を高められ、微細なレジストパターンにおいても膜剥がれ等が起こりにくくなる。また、樹脂(A1)全体の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

構成単位(a2)としては、(メタ)アクリル酸エステルのエステル側鎖部にラクトン環からなる単環式基またはラクトン環を有する脂肪族多環式基が結合した構成単位が挙げられる。なお、このときラクトン環とは、-O-C(O)-構造を含むひとつの環を示し、これをひとつの目の環として数える。したがって、ここではラクトン環のみの場合は单

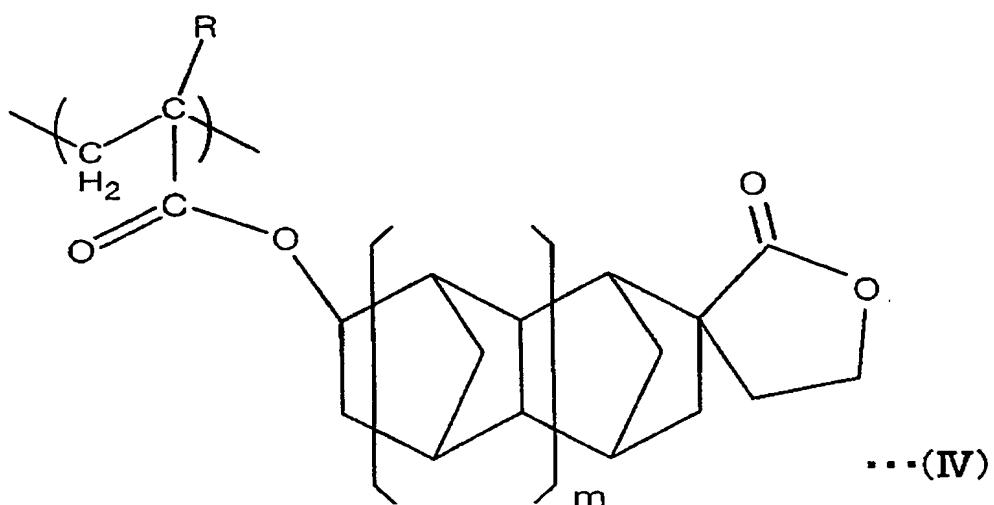
環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

そして、構成単位（a2）として、具体的には、例えば、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた单環式基や、ラクトン環含有ポリシクロアルカンから水素原子を1つを除いた多環式基などが挙げられる。

具体的には、例えば以下の構造式（IV）～（VII）で表される構成単位が好ましい。

【0026】

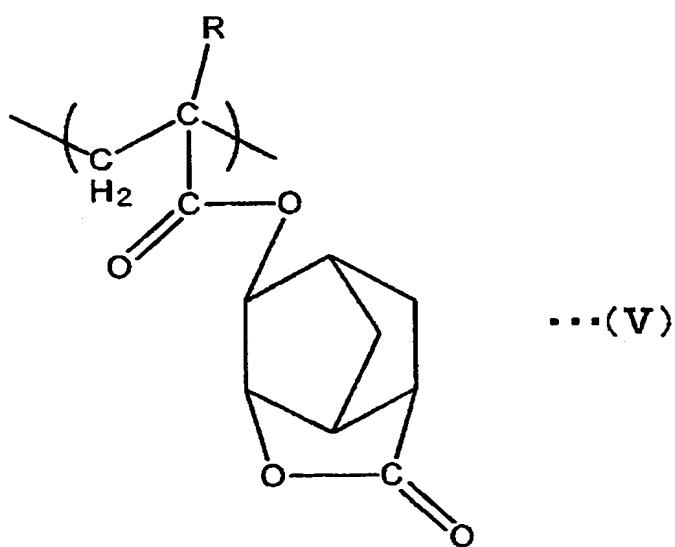
【化6】



(式中、Rは前記に同じであり、mは0又は1である。)

【0027】

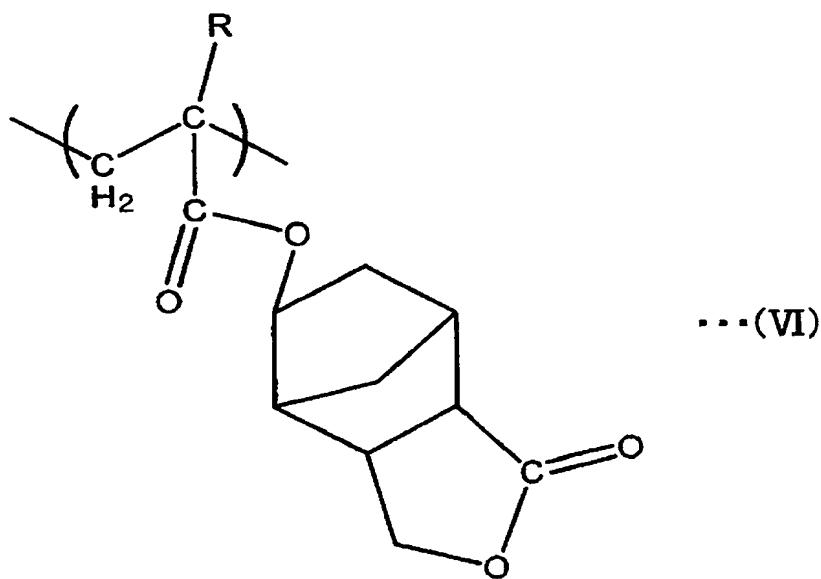
【化7】



(式中、Rは前記に同じである。)

【0028】

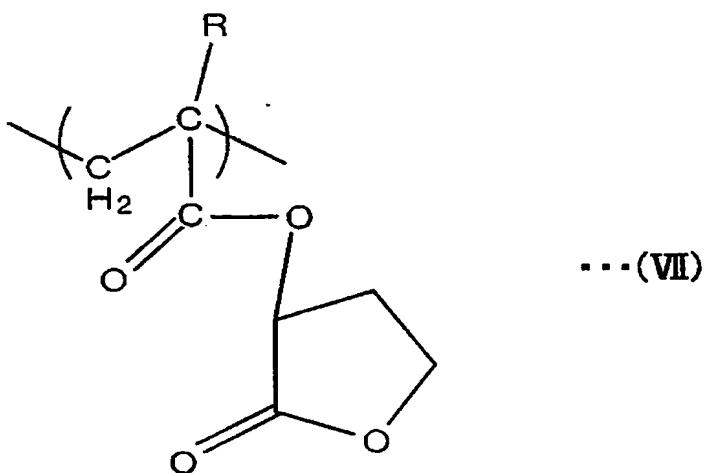
【化8】



(式中、Rは前記に同じである。)

【0029】

【化9】



(式中、Rは前記に同じである。)

【0030】

構成単位(a2)は、樹脂(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、20～60モル%、特には20～50モル%含まれていると好ましい。

【0031】

<構成単位(a3)>

樹脂(A1)において、構成単位(a)は、構成単位(a1)に加えて、或いは構成単位(a1)及び構成単位(a2)に加えて、極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する(α -低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有することが好ましい。これにより、樹脂(A1)全体の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状の炭化水素基(アルキレン基)や、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)が挙げられる。該多環式基としては

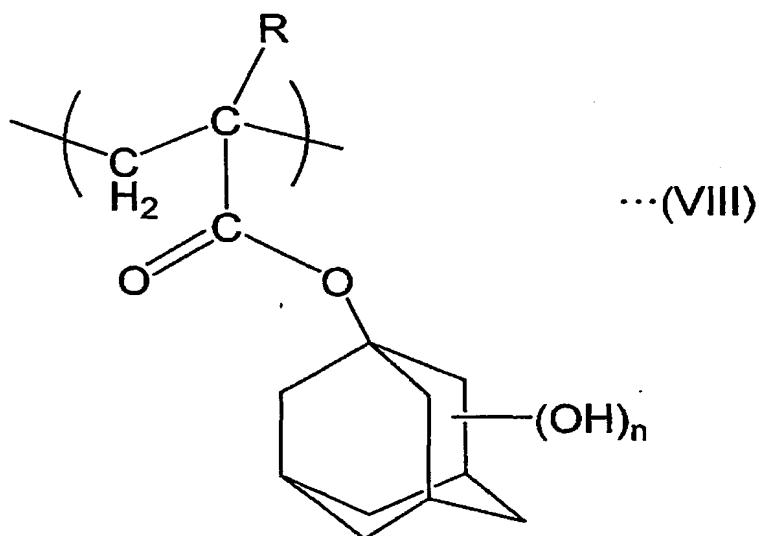
、構成単位（a 1）において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

【0032】

構成単位（a 3）としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1～10の直鎖状又は分岐状の炭化水素基のときは、（ α -低級アルキル）アクリル酸のヒドロキシエチルエステルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記一般式（VIII）で表される構成単位が好ましいものとしてあげられる。

【0033】

【化10】



（式中、Rは前記に同じであり、nは1～3の整数である。）

【0034】

これらの中でも、nが1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

【0035】

構成単位（a 3）は、樹脂（A 1）を構成する全構成単位の合計に対して、10～50モル%、好ましくは20～40モル%含まれていると好ましい。

【0036】

<構成単位（a 4）>

樹脂（A 1）は、さらに、構成単位（a 2）及び（a 3）以外の、多環式の脂肪族炭化水素基を含有する（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 4）を含むものであってもよい。

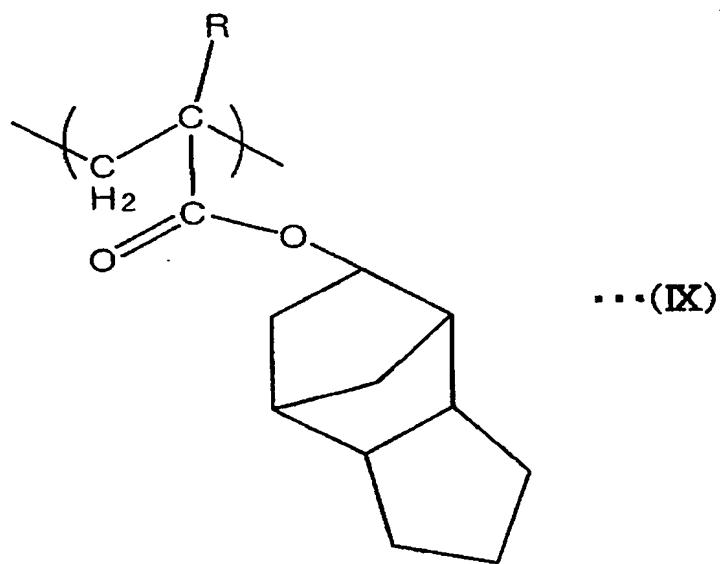
ここで、「構成単位（a 2）及び（a 3）以外」とは、これらと重複しないという意味であり、多環式の脂肪族炭化水素基（多環式基）としては、前記構成単位（a 2）、（a 3）におけるものと同様な多数の多環式基が挙げられる。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

構成単位（a 4）として、具体的には、下記（IX）～（XI）の構造のものを例示することができる。

【0037】

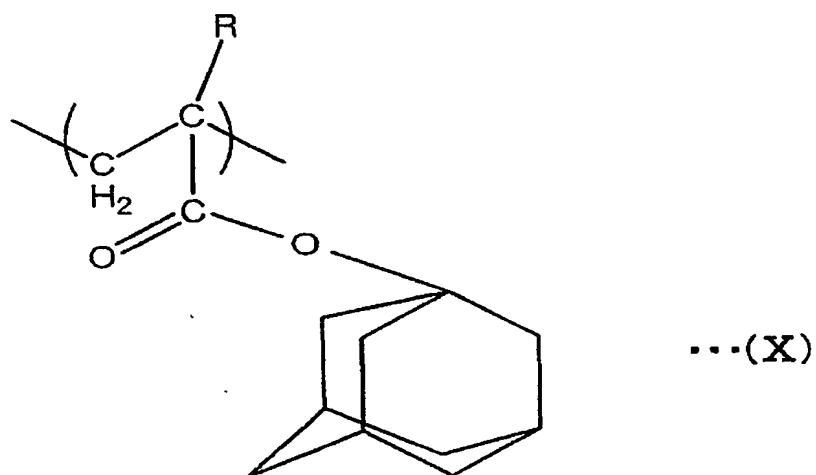
【化11】



(式中、Rは前記に同じである。)

【0038】

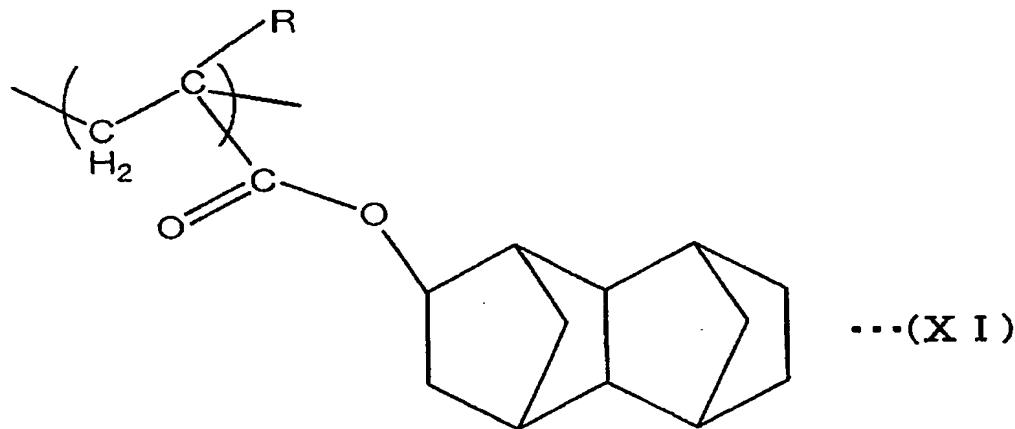
【化12】



(式中、Rは前記に同じである。)

【0039】

【化13】



(式中、Rは前記に同じである。)

【0040】

構成単位(a4)は、樹脂(A1)を構成する全構成単位の合計に対して、1～25モル%、好ましくは10～20モル%含まれていると好ましい。

【0041】

<構成単位(a5)>

樹脂(A1)は、構成単位(a1)～(a4)以外の他の構成単位(a5)を含むものであってもよい。

構成単位(a5)は、上述の構成単位(a1)～(a4)に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザー用、KrFポジエキシマレーザー用(好ましくはArFエキシマレーザー用)等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

【0042】

樹脂(A1)の樹脂の質量平均分子量(ゲルパーミネーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算基準)は、特に限定するものではないが、5000～30000が好ましく、6000～20000がより好ましい。

【0043】

樹脂(A1)は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

【0044】

<ポジ型レジスト組成物>

本発明のポジ型レジスト組成物は、(A)酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分(以下、(A)成分という)、及び(B)露光により酸を発生する酸を発生する酸発生剤成分(以下、(B)成分という)を含有するものである。

【0045】

<(A)成分>

本発明のポジ型レジスト組成物は、(A)成分として、上述した本発明のレジスト用樹脂(樹脂(A1))を含有することを特徴とするものである。

(A)成分中、樹脂(A1)の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。50質量%以上含有することにより、高い解像性向上効果が得られる。

【0046】

本発明においては、(A)成分として、樹脂(A1)に加えて、一般にレジスト用樹脂として用いられている多数の樹脂を適宜選択して用いることができる。

そのような樹脂としては、例えば、上述した樹脂(A1)において、構成単位(a1-1)以外の構成単位(a1-3)を有し、任意に上記構成単位(a2)～(a5)を有する樹脂等が挙げられる。

【0047】

<(B)成分>

(B)成分としては、従来、化学增幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

該酸発生剤のなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。好ましい酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。これらのうち、スルホニウム塩が好ましく、特にそのノナフルオロブタンスルホネート塩が好ましい。

(B)成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B)成分の使用量は、(A)成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないおそれがあり、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

【0048】

<(C)成分>

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤(C)(以下、(C)成分という)に溶解させて製造することができる。

(C)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学增幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度、一般的にはレジスト組成物の固

形分濃度2～20質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内とされる。

【0049】

< (D) 成分 >

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01～2.0質量部の範囲で用いられる。

【0050】

< (E) 成分 >

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E)(以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることができる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

【0051】

< 他の任意成分 >

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

【0052】

本発明のポジ型レジスト組成物は、優れた解像性を有する。また、本発明のポジ型レジスト組成物を用いることにより、該ラインエッジラフネス(LER)の良好なレジストパターンを形成できる。またトレンチパターンの焦点深度幅に優れる。

その理由は、明らかではないが、例えばArFエキシマレーザーを用いたプロセスにおいて、従来のレジスト用樹脂としては、耐ドライエッティング性を充分なものとするために、一般的に、アダマンチル基等の多環式の脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基(保護基)を有するものが用いられてきた。しかし、このような保護基は嵩高いため、該保護基を解離させた後に生じる脱離物の沸点が高く、レジスト膜中に残りやすいと考えら

れる。そして、このような脱離物が、レジスト膜中で可塑剤として働き、レジスト膜を軟化させることにより、レジスト膜中で発生した酸の拡散長を伸ばしてしまい、これが解像力の向上を妨げていたと考えられる。

これに対し、本発明のレジスト用樹脂は、上記構成単位（a1-1）を有しているため、すなわち、保護基として、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を用いるため、ある程度の耐ドライエッティング性を確保しつつ、脱離物がレジスト膜中に残りにくくなり、酸の拡散をより正確に制御できるようになり、解像性が向上していると考えられる。

また、酸の酸の拡散をより正確に制御できることから、形成されるレジストパターン側壁の形状も良好になり、LERも改善されると考えられる。

【0053】

さらに、本発明のポジ型レジスト組成物は、MEF（マスクエラーファクター）が良好である。MEFとは、線幅や口径の異なるマスクパターンを、同じ露光量で、どれだけ忠実に再現できるかを示すパラメーターであり、下記式により求められる値である。MEFは1に近いほど好ましい。

$$MEF = |CD_x - CD_y| / |MD_x - MD_y|$$

上記式中、 MD_x 、 MD_y はそれぞれ異なったマスクパターンのサイズ（nm）であり、 CD_x 、 CD_y はそれぞれ該マスクパターンを用いて形成されたレジストパターンのサイズ（nm）である。

【0054】

《レジストパターン形成方法》

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

また、露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、特に、ArFエキシマレーザーに対して有効である。

【実施例】

【0055】

以下、本発明を、実施例を示して詳しく説明する。

合成例1

下記モノマー（a11）、（a21）及び（a31）の混合物0.25モルを、500mLのメチルエチルケトン（MEK）に溶解し、これにAIBN 0.01molを加えて溶解した。得られた溶液を、65～70℃に加熱し、この温度を3時間維持した。その後、得られた反応液を、よく攪拌したイソプロパノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離した。得られた固形物を300mLのMEKに溶解し、よく攪拌したメタノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離し、乾燥させて、レジスト用樹脂（X）を得た。

（a11）：1-エチル-1-シクロヘキシルメタクリレート（一般式（a1-2）において、Rがメチル基で、R^{1,2}がエチル基で、XがR^{1,2}が結合する炭素原子とともに形成する基がシクロヘキシル基である構成単位に相当するモノマー） 40モル%

(a 21) : ジーブチロラクトンメタクリレート（一般式（VII）において、Rがメチル基である構成単位に相当するモノマー） 40モル%

(a 31) : 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート（一般式（VIII）において、Rがメチル基で、nが1で、ヒドロキシ基がアダマンチル基の3位に結合した構成単位に相当するモノマー） 20モル%

【0056】

得られたレジスト用樹脂（X）を分析したところ、質量平均分子量は、10000で、分散度（Mw/Mn）は1.7であった。また、上記（a11）と（a21）と（a31）の割合は、40:40:20（モル比）であった。

【0057】

比較合成例1

合成例1において、（a11）に代えて下記モノマー（a12）を用いた以外は合成例1と同様にして、レジスト用樹脂（Y）を得た。

(a 12) : 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（一般式（I）において、Rがメチル基で、R¹がメチル基である構成単位に相当するモノマー）

得られたレジスト用樹脂（Y）を分析したところ、質量平均分子量は、10000であった。また、上記（a12）と（a21）と（a31）の割合は、40:40:20（モル比）であった。

【0058】

実施例1

合成例1で得られた樹脂（X）100質量部に、（B）成分としてジフェニル-3-メチルフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート2.0質量部及びトリ（tert-アブチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.8質量部、（D）成分としてトリエタノールアミン0.25質量部を、ジーブチロラクトン25質量部、及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合物（質量比8:2）900質量部に溶解して、ポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」（商品名、ブリュワーサイエンス社製）を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記ポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で115℃、90秒間プレベークし、乾燥することにより、膜厚300nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302（ニコン社製；NA（開口数）=0.60, 2/3輪帯）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を、マスクパターン（バイナリー）を介して選択的に照射した。

そして、115℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0059】

その結果、実施例1のポジ型レジスト組成物を用いて得られた130nmのマスクが130nmに転写される露光量にて露光したときのトレンドチパターンの限界解像力は110nmであった。

また、上記と同様にして120nmおよび200nmのL&Sスペースのマスクパターンを用いてL&Sパターンを形成し、以下の式からMEF（マスクエラーファクター）の値を求めた。

$$MEF = |CD_{200} - CD_{120}| / |MD_{200} - MD_{120}|$$

上記式中、CD₂₀₀、CD₁₂₀はそれぞれ200nm、120nmのマスクパターンを用いて形成されたL&Sパターンのレジストパターン幅（nm）であり、MD₂₀₀、MD₁₂₀はそれぞれマスクパターンの幅（nm）であり、MD₂₀₀=200、MD₁₂₀=120である。その結果、MEFは0.96であった。

また、上記で形成した120 nmのラインアンドスペース（L&S）パターンのLERを示す尺度である 3σ を求めた。その結果、得られたパターンの 3σ は6.5 nmであった。

なお、 3σ は、側長SEM（日立製作所社製、商品名「S-9220」）により、試料のレジストパターンの幅を32箇所測定し、その結果から算出した標準偏差（ σ ）の3倍値（ 3σ ）である。この 3σ は、その値が小さいほどラフネスが小さく、均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

また、感度 31 mJ/cm^2 で130 nmのスペース部を形成したトレンチパターンの焦点深度幅は600 nmであった。

【0060】

比較例1

実施例1において、樹脂（X）に代えて、比較合成例1で得た樹脂（Y）を用いた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0061】

次いで、実施例1において、プレベーク温度とPEB温度をそれぞれ130°Cに代えた以外は同様にしてレジストパターンを形成し、実施例1と同様な特性を評価した。

その結果、得られた同様のトレンチパターンの限界解像力は120 nmであり、MEFは0.66で、 3σ は4.3 nmであった。また、感度 29 mJ/cm^2 で130 nmのスペース部を形成したトレンチパターンの焦点深度幅は400 nmであった。

【0062】

上述の結果から、合成例1で得られた樹脂（X）を含有する実施例1のポジ型レジスト組成物は、解像性が高いことは明らかである。また、MEFも1に近く、さらに、該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジストパターンも、LERの小さい良好なものであった。さらに焦点深度においても優れている。

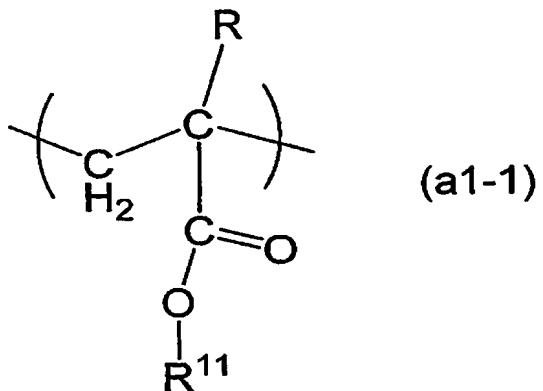
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 優れた解像性を有するポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物に用いられるレジスト用樹脂、該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供すること

【解決手段】 (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a) を主成分とし、前記構成単位 (a) が、酸解離性溶解抑制基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a1) を有し、前記構成単位 (a1) が、下記一般式 (a1-1) [式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、 R^{11} は、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す] で表される (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a1-1) を有することを特徴とするレジスト用樹脂。

【化1】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-293000
受付番号	50301344114
書類名	特許願
担当官	鎌田 桢規 8045
作成日	平成 15 年 8 月 21 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3-23-3 OR ビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄
【代理人】	
【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武
【選任した代理人】	
【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和
【選任した代理人】	
【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 OR ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

特願 2003-293000

出願人履歴情報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月30日

新規登録

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社